

УДК 543.5

## МАСС-СПЕКТРОМЕТР С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ SPECTROMASS-2000: ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ

*В.Т.Суриков, Е.В.Поляков*  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru

Рассмотрены конструктивные и эксплуатационные особенности масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Spectromass-2000 производства германской фирмы Spectro Analytical Instruments GmbH, а также области применения этого прибора в Уральском отделении Российской академии наук и за рубежом.

**Суриков Владимир Трофимович** – старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии твердого тела УрО РАН.

**Область научных интересов** – методы элементного и изотопного анализа, аналитическое приборостроение.

**Автор более 80 научных публикаций и 4 изобретений.**

**Поляков Евгений Валентинович** – заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

**Область научных интересов** – теория реакционной способности микроколичеств элементов в гетерогенных водных системах, проблемы определения форм состояния, разделения и концентрирования микроэлементов.

**Автор более 115 публикаций в отечественных и зарубежных изданиях, 2 монографий, 6 изобретений.**

Spectromass-2000 является второй моделью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой фирмы Spectro Analytical Instruments GmbH (Германия, Северная Рейн-Вестфалия, г. Клеве), производимой с 1996 г. [1-3]. Его предшественником был Spectromass-ICP [4-6], известный с 15 сентября 1993 г. после объявления о его создании на пресс-конференции в Дюссельдорфе [7]. В странах СНГ имеется только один экземпляр прибора первой модели, который обслуживает Государственное хранилище ценностей Национального банка Республики Казахстан, недалеко от Алматы [8]. В России первый (и пока единственный) экземпляр Spectromass 2000 был приобретен в конце 1998 г. Российской академией наук для своего Уральского отделения с размещением в Институте химии твердого тела (ИХТТ УрО РАН).

### **Особенности устройства и работы прибора**

Анализатором масс в Spectromass-2000 является горизонтально расположенный квадруполь QMA 410, состоящий из четырех молибденовых трубчатых стержней оптимизированной геометрии (наружный диаметр 16 мм, длина 300 мм), отличающийся устойчивой позицией инструментальной шкалы масс в диапазоне 1-320 а.е.м. Рабочая частота квадруполь 1,5 МГц, разрешение 0,4-1,0 а.е.м. Квадруполь собран в металлической защитной трубе (наружный диаметр 69,5 мм), установленной внутри металлического корпуса цилиндрической формы (длина 354 мм, наруж-

ный диаметр 108 мм), дополненного двумя боковыми патрубками. Первый патрубок, расположенный со стороны входа в квадруполь, соединяет корпус с турбомолекулярным насосом, обеспечивающим вакуум в анализаторе ( $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  Па во время измерений). Другой патрубок соединяет корпус с боковым детектором. Корпус и патрубки снабжены монтажными фланцами. Производителем квадруполя, всех его сопутствующих деталей и систем, включая ВЧ генератор и вакуумметры, является Balzers AG (Лихтенштейн).

На выходе из квадруполя расположены два детектора: многодиодный электронный умножитель SEM 217 (обеспечивающий измерение интенсивностей спектра в пределах  $1 - 10^9$  имп/с) и цилиндр Фарадея (для более высоких интенсивностей). Оба детектора обеспечивают измерение широкого диапазона интенсивностей (12 порядков). SEM является основным рабочим аналитическим детектором и работает только в режиме счета импульсов. Подобный детектор входит в состав большинства аналогичных спектрометров производства других фирм. Его главными недостатками являются короткий срок службы (2-3 года, в зависимости от нагрузки) и высокая стоимость. Более долговечный, но менее чувствительный цилиндр Фарадея является удобным средством для диагностики работы спектрометра путем мониторинга спектра аргона и главных компонентов воздуха и растворителей. Ориентация детекторов относительно квадруполя: цилиндр Фарадея – соосная, SEM – под углом  $90^\circ$  (для антифотонной защиты).

Работу аргоновой (14-15 л/мин) плазмы с эффективной стабилизацией мощности поддерживает автогенератор с самовозбуждением (27,12 МГц, 1,5 кВт) на основе водоохлаждаемого вакуумного триода RS 3005 CJ, расположенного вблизи трехвиткового водоохлаждаемого индуктора с заземленным выходом. Регулирование мощности плазмы ступенчатое с шагом 10 Вт. Индуктор, выходная часть горелки и плазма закрыты металлическим заземленным разъемным экраном прямоугольной формы, снабженным внешним патрубком для соединения с вытяжной вентиляцией. Для визуального наблюдения плазмы в стенке экрана установлено специальное защитное окно. Этот экран, отсеки генератора и распылительной системы смонтированы в виде единого подвижного блока, установленного на ниже расположенных направляющих. Смещение этого блока из фиксированной рабочей позиции в сторону боковой стенки прибора обеспечивает доступ к плазмавакуумному интерфейсу.

Плазмавакуумный водоохлаждаемый заземленный интерфейс выполнен в виде дискообразного полого моноблока (диаметр 150 мм, толщина 36 мм), снабженного осевыми отверстиями для установки сэмплера и скиммера, патрубками для соединения внутренней полости с форвакуумным насосом и водяного контура с системой охлаждения, электроразъемом для подвода потенциала к экстракционной ионной линзе. Оптимизированная геометрия конусов интерфейса (НМС™ – Ni, Pt) с апертурами сэмплера 1,0 мм и скиммера 0,8 мм сводит к минимуму тенденцию накопления в них твердых отложений и обеспечивает возможность анализа растворов с высокой концентрацией солей (до 50 г/л NaCl). Крепление конусов интерфейса резьбовое. Для их извлечения или установки имеется специальный торцовый ключ с магнитным удерживанием конусов. Предусмотрена возможность изменения межконусного расстояния на  $\pm 2$  мм с помощью медной шайбы соответствующей толщины, присутствующей или отсутствующей на соединительном хвостовике скиммера между ним и прилегающей стенкой интерфейса. Влияние этого изменения на интенсивность спектра незначительное.

Между интерфейсом и квадруполем расположены монтажный прямоугольный металлический блок размером 159х159х156 мм (с внутренней центрирующей полостью диаметром 80 мм для размещения ионной оптики) и вакуумная задвижка. Крепление интерфейса, задвижки и корпуса квадруполя к этому блоку болтовое. Блок обеспечивает соосность квадруполя, ионной оптики и интерфейса. Задняя боковая стенка блока соединена с турбомолекулярным насосом, обеспечивающим вакуум в ионной оптике.

Ионная оптика начинается с цилиндрического экстрактора (внутренний диаметр ~7 мм, длина ~20 мм), размещенного вблизи апертуры скиммера и закрепленного своим периферийным выходным фланцем на задней стенке интерфейса. Электрическая изоляция экстрактора и соединительных винтов от интерфейса обеспечена керамическими миниатюрными изоляторами специальной формы. Фланец экстрактора имеет электрическую связь с наружным кабельным разъемом. Доступ к входной части экстрактора возможен после отсоединения конусов интерфейса. Доступ к фланцу экстрактора возможен только после демонтажа интерфейса. Остальные компоненты ионной оптики собраны внутри и на концах монтажной металлической трубы (длина 94 мм, диаметр 38 мм), установленной на входе в квадруполь.

поль. Этими компонентами являются входная апертура (диаметр 2 мм, длина 3,4 мм), группа из трех последовательно расположенных цилиндрических линз (внутренний диаметр 19 мм, длина 27-35 мм), фотон-стоп (диаметр 5 мм), расположенный внутри промежуточной цилиндрической линзы, и выходная апертура (диаметр 1 мм). От известной линзы Эйнца эта трехцилиндровая группа отличается раздельным электропитанием каждого цилиндра и наличием центрального фотон-стопа. Промежуточная цилиндрическая линза в своей середине имеет разъем, предназначенный для установки или замены фотон-стопа и обеспечивающий его механическую и электрическую связь с линзой. Цилиндрические линзы снабжены периферийными монтажными фланцами. Входная апертура выполнена в виде съемного фланца с трубчатым осевым выступом, направленным к экстрактору. Выходная апертура представляет собой съемный диск из тонкого металлического листа с осевым отверстием, укрепленный на жесткой металлической шайбе, присоединенной к выходному фланцу последней цилиндрической линзы. Цилиндрические линзы и выходная апертура собраны изолированно друг от друга и от монтажной трубы. Соединение этой трубы с защитной трубой квадруполь выполнено с помощью переходного фасонного фитинга и винтов. Фитинг имеет периферийный дискообразный выступ, обеспечивающий центрирование ионной оптики во внутренней цилиндрической полости соседнего монтажного блока. Доступ к этой части ионной оптики и ко входу в квадруполь возможен только после отсоединения и отодвигания (по нижерасположенным направляющим) корпуса квадруполь от монтажного блока. Электропитание и его регулирование в ионной оптике предусмотрено только для экстрактора, последующих трех цилиндрических линз и выходной апертуры.

Электрическая связь квадруполь, ионной оптики и детекторов с нижерасположенными блоками питания обеспечена наружными кабелями через многополюсный и однополюсные разъемы.

Турбомолекулярные насосы ТМН 260 и ТМН 065, обеспечивающие высокий вакуум в ионной оптике и квадруполь, работают вместе с мембранным насосом типа MD 4T, исключающим попадание масла в вакуумную область. Форвакуумный масляный насос UNO 035 D обеспечивает вакуум в интерфейсе ~150-200 Па и снабжен выходным фильтром, улавливающим выхлопные аэрозоли. Выход фильтра соединен с вытяжной вентиляцией. Производителем названных насо-

сов и сопутствующих компонентов является фирма Pfeiffer Vacuum GmbH (Германия).

Охлаждение тепловыделяющих деталей спектрометра водой, циркулирующей в замкнутом контуре, обеспечивает аппарат CFT 150 (производства Neslab Instruments Inc., США) с регулируемой температурой теплоносителя (обычно 15°C).

Разборные или неразборные горелки прибора отличаются от атомно-эмиссионных аналогов удлинением на ~5 мм наружной кварцевой трубкой. Специальный адаптер, присоединяемый к входному концу аэрозольного инжектора, позволяет вводить в горелку дополнительный газ (например, кислород при анализе органических жидкостей).

Кварцевая аэрозольная камера конструкции Скотта для термостабилизации снабжена водоохлаждаемой рубашкой. Имеется аналогичная неохлаждаемая камера, стойкая к действию HF, выполненная из сополимера полиэфира, эфира и кетона (РЕЕК). Горелки и распылительные системы смонтированы на легко съемных кассетах, обеспечивающих их быструю замену и винтовое позиционирование горелки относительно индуктора. Для контроля соосности горелки и индуктора используют специальный пластмассовый шаблон. Имеется возможность автоматического позиционирования работающей горелки относительно интерфейса в горизонтальном, вертикальном и продольном направлениях.

Спектрометр может быть укомплектован распылителями различных типов, включая ультразвуковой Spectrosonic. Из-за необходимости анализа агрессивных растворов мы отдали предпочтение пневматическому антикоррозионному перекрестному (угловому) металлокерамическому распылителю, подтвердившему свои высокие эксплуатационные характеристики. Подачу растворов в распылитель и дренаж распылительной камеры выполняет 2-канальный 12-роликовый перистальтический насос с регулируемой производительностью, закрепленный на боковой стенке прибора. Распылитель связан с перистальтическим насосом полимерным проботранспортирующим трубопроводом длиной 600-700 мм. Важным условием эксплуатации распылительной системы является исключение засорения этого трубопровода и распылителя инородными частицами, присутствующими иногда в растворах, достигаемое, например, фильтрованием или центрифугированием. Рядом с перистальтическим насосом имеется съемная панель для размещения образцов или вспомогательного оборудова-

ния, например автосэмплера AS300, обеспечивающего автоматический пробоотбор растворов образцов в количестве до 300. Возможно присоединение систем проточной инъекции, хроматографии, гидридообразования и электротермического испарения.

Спектрометр может анализировать также твердые электропроводящие и диэлектрические образцы без их предварительного растворения с помощью дополнительных сменных блоков искровой и лазерной абляции.

Размеры спектрометра 1685x740x1310 мм, масса ~400 кг, электропитание трехфазное 380/220 В с энергопотреблением до 10 кВт. Для удобства транспортировки прибор снабжен колесами и возможностью его разъединения на 2 половины. Компонировка прибора, наличие открывающихся панелей обеспечивают доступ ко всем его частям. Имеется эффективная защита оператора от воздействия высокочастотного электромагнитного поля, светового излучения плазмы и поражения электрическим током.

Ввод и вывод измерения и обработку информации, управление действиями и параметрами прибора, их индикацию, диагностику отказов, защитные функции обеспечивает компьютер (133 MHz 586 PC, 16 MB RAM, 1 GB HDD, монитор 17" SVGA, цветной струйный и матричный принтеры). При ухудшении параметров вакуума, водяного охлаждения, вытяжной вентиляции, падении расхода аргона происходит автоматическое выключение плазмы. На лицевой панели прибора имеется небольшой пульт управления с дублирующими кнопками главных команд (включено-выключено, режим ожидания) и индикаторами состояния включенного прибора.

Компьютер снабжен работающей в среде Windows программой SmartAnalyser™ с открытым доступом, позволяющим уточнять значения свойств изотопов, обновлять или дополнять формулы коррекции спектральных наложений. Программа учитывает известные требования QC, EPA, CLP и DIN по стандартизации аналитических процедур. Измерения интенсивностей и вычисление концентраций в количественном и полуквантитативном режимах элементного или изотопного анализа осуществляется отдельно для каждого изотопа со временем регистрации от 0,01 до 60 с. Изотопный анализ предусматривает программное сравнение измеренных данных с естественной распространенностью изотопов. Подпрограмма количественного анализа регламентирует подготовительные и измерительные действия оператора и их последовательность при

анализе известных или новых объектов.

Подпрограмма RapiQuant™, учитывающая влияние различия массы, распространенности и степени однократной ионизации изотопов на отклик детектора, выполняет полную виртуальную концентрационную градуировку прибора почти для всех элементов Периодической системы Д.И. Менделеева и последующую оценку их содержания в анализируемых образцах с погрешностью 10-30 % с помощью одного стандартного раствора с небольшим количеством элементов, представляющих края и середину всего диапазона масс элементов. Примером может служить раствор, содержащий по 10 мкг/л Mg, Co, Rh, Ce, Ba, Pb и U. RapiQuant значительно сокращает количество препаративной и измерительной работы и позволяет оценивать содержание элементов в многочисленных объектах анализа, не обеспеченных стандартными образцами.

В спектрометре предусмотрен режим "холодной" плазмы, достигаемый размещением между индуктором и горелкой цилиндрического незамкнутого металлического экрана и его контактным заземлением, понижением мощности плазмы до 700-850 Вт, увеличением в ~1,2 раза расхода транспортирующего аргона, изменением потенциалов ионных линз. При этом происходит небольшое ухудшение вакуума в интерфейсе и квадруполь. Режим обеспечивает снижение пределов обнаружения изотопов  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ , и  $^{56}\text{Fe}$  (наиболее подверженных наложениям) на 2-3 порядка, а  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  на 1-2 порядка. Напротив, в ~3 раза хуже становятся пределы обнаружения изотопов  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{115}\text{In}$  и др. Управление вводом-выводом цилиндрического экрана автоматизировано.

Работу на приборе начинают с проверки и подстройки его главных, ранее оптимизированных параметров (мощность плазмы, расход транспортирующего аргона, позиция горелки, потенциалы ионных линз, отклоняющей системы и детектора) в режиме сканирования во времени сигналов, получаемых от стандартного полиэлементного раствора, добиваясь максимального и равномерного для всех масс аналитического отклика. Оптимизированные параметры ионной оптики почти не нуждаются в дальнейшей коррекции. Потенциал SEM постепенно увеличивают по мере его старения (~ через 2 года) или уменьшают, когда нужно ослабить интенсивность спектра. Положение горелки подстраивают после ее замены с установлением оптимальной глубины плазмоотбора ~4-8 мм. Наиболее часто для регулирования интенсивности спектра используют

мощность плазмы и расход транспортирующего аргона, обеспечивающие максимальный отклик при 1,35-1,2 кВт и 1,1-0,9 л/мин. Увеличение глубины плазмоотбора выше оптимальной ослабляет интенсивность всего спектра.

Аналитические характеристики Spectromass-2000, такие как пределы обнаружения, приведенная (к 1 ppm) и изотопическая чувствительности, степень помех оксидных и двухзарядных ионов, фон и стабильность, находятся на уровне аналогичных приборов других фирм-производителей.

### **Применение Spectromass-2000 в УрО РАН**

В Уральском отделении РАН Spectromass-2000 начал функционировать с января 1999 г. в рамках центра коллективного пользования, поэтому его послужной список ограничен тремя годами. Прибор применяли в основном для многоэлементного анализа примесей в широком спектре жидких и твердых (после соответствующего растворения и пробоподготовки) образцов природного и синтетического происхождения и назначения (по заказам институтов УрО РАН и сотрудничающих с ним организаций). При подготовке к измерениям учитывали возможность образования кластеров из матричных элементов образцов, растворителей, аргона и воздуха и связанную с кластерами опасность спектральных наложений. Для уменьшения всех типов матричного влияния, включая накопление отложений в апертурах интерфейса, содержание главных элементов образцов в анализируемых растворах ограничивали уровнем 100 мг/л.

Твердыми объектами анализа были металлы, сплавы, химические вещества и материалы, промышленные отходы, геологические и экологические образцы, сорбционные материалы: литий и его простые и сложные нитриды [9-12], соли натрия и калия, алюминий [13], гидроксипатит кальция [14], оксид скандия, титан и его карбонитрид, ванадий, его пентоксид и ванадат аммония [15], оксид и основной карбонат марганца, оксид железа, оксид кобальта, стали, стеллиты [16], чугун, латунь, галлий [17], германий, карбонат стронция, цирконий, его диоксид и ортосиликат [18], пентоксид ниобия, сульфид молибдена, оксид бария, неодим, самарий и его оксид [19], оксид гадолиния, тербий, миш-металл, гафний, тантал и его пентоксид, оксид вольфрама, глина, агломерат и окатыши черной металлургии, шлаки медно-никелевого и других отраслей производства, красный шлам, доломит, магнезит, пирит, халькопирит, сфалерит, донные отложе-

ния, почвы [20], растения, древесина. Для растворения химически стойких образцов использовали автоклавную технологию, обеспечившую ускорение процесса и сокращение расхода растворителей. Среди инструментальных особенностей анализа перечисленных объектов отмечена опасность стойкого "заражения" аналитического тракта прибора литием при его повышенном содержании в растворах, надолго затрудняющего последующее определение лития в качестве примеси в других образцах (эффект химической памяти) [10].

Жидкие объекты анализа состояли из двух групп. Во-первых, пресные маломинерализованные воды: питьевая вода из водопровода, артезианских скважин и родников, речные, озерные, снеговые фильтраты. Во-вторых, химически агрессивные и высокоминерализованные жидкости: сточные воды, азотная, соляная и серная кислоты, технологические растворы, моча. Эти жидкости подвергали разбавлению для уменьшения агрессивности и концентрации матричных элементов. При определении бора в жидкостях его концентрацию понижали разбавлением до уровня не более 400-500 мкг/л во избежание появления эффекта химической памяти (например, при анализе речных вод, загрязненных бором [21]). Из-за мешающего влияния речной органики для измерений использовали изотоп  $^{10}\text{B}$ , менее подверженный наложению от  $^{12}\text{C}$ .

Важным применением прибора оказалось определение содержания матричных элементов в образцах. Для приведения измеряемых интенсивностей аналитов в соответствие с возможностями детектора SEM содержание образцов в растворах ограничивали уровнем 10 мг/л. Объектами такого анализа стали ферроцианиды олова и свинца [22], двойные сплавы алюминия со скандием, иттрием, церием, самарием [23], солевые хлоридные плавы на основе циркония, алюминия, натрия, калия [24], сплав галлий-индий-олово, миш-металл, шлаки. Выборочное сравнение погрешностей определения матричных элементов с помощью индуктивно связанной плазмы в масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии показало, что их значения равны или в первом случае несколько хуже (2-3 отн %).

Высокая эффективность Spectromass-2000 обеспечила возможность его использования не только в анализе индивидуальных химических соединений и веществ, но и при выполнении программ фундаментальных и прикладных исследований, включавших многоэлементный анализ

геохимических и других проб. Так, в рамках проектов международного научно-технического центра (МНТЦ) № 500-98 "Оценка приоритетов по предотвращению загрязнения окружающей среды г.Карабаш" [25-29] и № 1872 "Разработка программы по развитию и реабилитации города Карабаша за счет использования комплекса технологий по переработке техногенных ресурсов города" выполнен многоэлементный анализ образцов снегового фильтрата, речной и питьевой воды, твер-

дых техногенных образований – гранулированных шлаков и шламов медеплавильного производства, продуктов нейтрализации шахтной воды. На рис. 1 приведен пример типичной корреляционной зависимости элементного состава проб снегового фильтрата, отобранных в г. Карабаше Челябинской области, дающий представление о реально достигаемом динамическом диапазоне измеряемых концентраций на приборе Spectromass-2000.

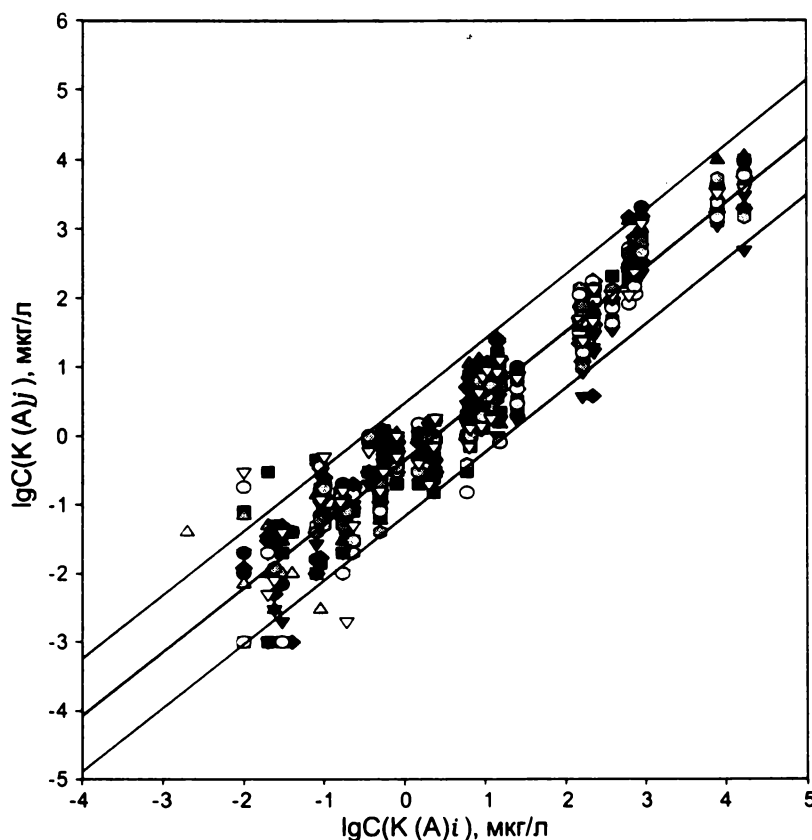


Рис. 1. Пример парной корреляции элементного состава проб снегового фильтрата с номерами  $K(A)_i - K(A)_j$ ,  $i=27, j=28 - 41$ , отобранных в г. Карабаше, 2000 г. Точками (без расшифровки ввиду многочисленности) обозначены определяемые элементы: Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Cd, In, Sn, Sb, Te, J, Cs, Ba, La, Ce, Ta, W, Re, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U. Указана средняя по выборке линия регрессии и ее доверительные интервалы

Выполненные в рамках проекта МНТЦ 500-98 межлабораторные измерения одинаковых проб снега позволили установить статистическую однородность общей погрешности измерения элементного состава с использованием приборов и аналитических методик разного типа при доверительной вероятности 95% (рис.2).

Высокие инструментальные возможности применения прибора Spectromass-2000 для исследования форм физико-химического состояния и сорбционного поведения микрокомпонентов в природных растворах показаны в ходе выполнения ряда проектов РФФИ, в которых объектами

исследования служила речная вода с ее естественным спектром макро- и микрокомпонентов [30]. С помощью подпрограммы RapiQuant и ее возможностей удалось получить большой объем объективных данных по сорбционной селективности новых неорганических и композиционных сорбентов [31], впервые наблюдать коллективные процессы распределения микрокомпонентов в режиме коллоидно-химической экстракции [32-40], исследовать химическую стойкость микроволновой керамики различного состава в неорганических кислотах [41].

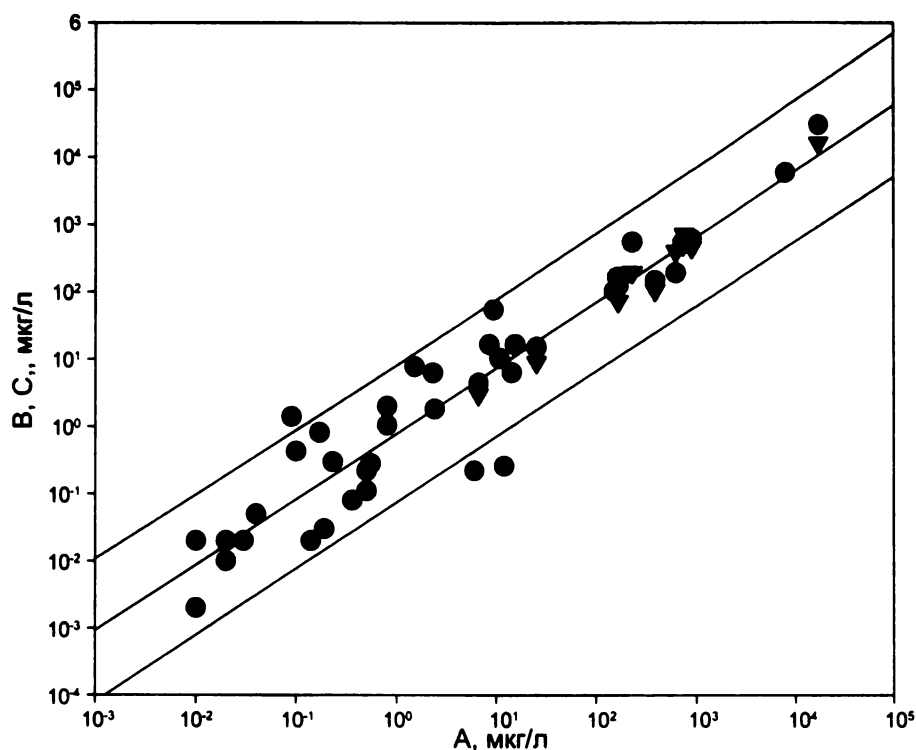


Рис. 2. Пример межлабораторного сравнения результатов определения микроэлементов (см. рис. 1) в пробе K(A),  $j=32$  снегового фильтрата методами ICP-MS/ICP-MS (кружочки) и ICP-MS/AAS (треугольники). Обозначения осей: A - ICPMS (Spectromass-2000); B - ICPMS (Elan 6000); C - AAS (Perkin-Elmer, model 3110). Приведена линия регрессии и ее доверительные интервалы по всей выборке данных

Сделана попытка исследования и оценки фитогенного элементного массообмена с участием процессов транспирации и гуттации в системе растительность – атмосфера с учетом региональных условий Урала, получены предварительные результаты [42-47].

Информативным оказалось использование Spectromass-2000 в области изотопного анализа, при решении проблемы оценки механизма ионной проводимости твердых электролитов, состоящих из простых и сложных нитридов лития. Установлена существенная зависимость транспортных свойств этих электролитов от концентрационного соотношения изотопов  $^6\text{Li}$ : $^7\text{Li}$  в литиевых носителях [9-12], причем для исключения эффекта литиевой памяти изотопный анализ проводили в растворах с содержанием лития ~ 1 мг/л.

#### Применение Spectromass-2000 за рубежом

В главных зарубежных химико-аналитических журналах за последние шесть лет удалось найти 11 публикаций, связанных с применением этого прибора [48-58]. Наиболее важная информация из этих источников, полученная с помощью Spectromass-2000, приведена ниже.

В работе [48] рассмотрена возможность определения 24 примесей из растворов с высоким (до 30 г/л) содержанием хлорида натрия (морская

вода, кровь, моча) без их предварительного разбавления. Измерениям предшествовало получасовое распыление анализируемого раствора в плазму, обеспечивающее установление электростатического равновесия внутри интерфейса и последующую стабилизацию аналитических сигналов. Это равновесие наступало после полного покрытия внешней поверхности скиммера слоем оксида натрия. Во избежание закупоривания инжектора плазменной горелки распыляемой солью, его внутренние стенки обдували аргоном через специальный адаптер. Такая работа требовала очистки аналитического тракта прибора через каждые 2 дня. В пересчете на сухой остаток растворов способ обеспечивал улучшение пределов обнаружения, несмотря на матричное влияние, ослабляющее аналитические сигналы.

Лазерно-абляционный анализ примесей в чистых металлах (на примере меди), отличающийся выполнением концентрационной градуировки прибора с помощью пневматического распыления в плазму искусственных стандартных растворов без десольватации аэрозоля, описан в работе [49]. Для нивелирования присутствующего при этом различия свойств и скоростей поступления в плазму аэрозолей разного происхождения (от лазера и распылителя) предложено применение внутреннего стандарта в виде сигналов матричных эле-

ментов с интенсивностью, соответствующей допустимому диапазону SEM. При отсутствии в анализируемых металлах пригодных для этого малораспространенных ( $\pm 0,1\%$ ) матричных изотопов использовали главные изотопы, ослабляя интенсивность их сигнала инструментальным изменением отношения массы к заряду ( $m/z$ ), применяя, например,  $m/z=62,5$  вместо 63 в образце меди. Лазерный аэрозоль вводили в плазму через адаптер, встроенный между горелкой и камерой Скотта, в которую одновременно распыляли водный раствор ( $0,1\%$ ) азотной кислоты. Концентрационную градуировку выполняли с помощью растворов, содержащих примеси и 250 мг/л меди.

Работа [50] посвящена определению следовых содержаний ( $0,1-10$  мкг/г) сенсibilизирующего рутения в фотографических эмульсиях. Образцы ( $0,2-0,4$  г) растворяли в 1 мл концентрированного водного раствора аммиака. Для анализа эти растворы разбавляли водой в 50 раз, при этом содержание серебра уменьшалось до  $\sim 20$  мг/л. После анализа таких растворов возникали временные затруднения с определением серебра (по-видимому, из-за эффекта его химической памяти).

В обзоре [51], посвященном качеству измерений изотопных отношений, показано, что инструментальная дискриминация масс измеряемых пар изотопов, отнесенная к разнице их масс, получаемая на Spectromass-2000, при прочих равных условиях близка к аналогичному показателю других квадрупольных (ELAN 5000, HP 4500) приборов.

При определении следовых содержаний бора ( $0,3-7$  мкг/л) в дождевой воде с помощью изотопного разбавления, во избежание мешающего влияния сопутствующей органики (завышающего результаты анализа), рекомендовано разрушение органики ультрафиолетовым облучением образцов и применение повышенного разрешения квадрупольного, уменьшающего наложение  $^{12}\text{C}$  на  $^{11}\text{B}$ . Spectromass-2000 обеспечивал искомую информацию о боре значительно быстрее, чем масс-спектрометр с термоионизационным источником отрицательных ионов. Обнаруженные различия содержания бора в образцах Германии и Швейцарии связывали с влиянием региональных и метеорологических условий, антропогенных источников и высоты пробоотбора [52].

Опыт определения изотопных отношений олова и сурьмы в их летучих гидридах простого и сложного состава, разделяемых газовой хроматографией и измеряемых в режиме меняющихся во времени сигналов, изложен в работе [53].

Для контроля различных видов сельскохозяйственной продукции (подвергаемой инсектицид-

ному окуливанию бромистым метилом) на остаточное содержание неорганических бромидов (допустимо до  $20-300$  мг/кг) методом ICP-MS предложена улучшенная процедура микроволнового растворения образцов, исключающая неконтролируемые потери брома в виде летучих  $\text{HBr}$  и  $\text{Br}_2$  и тем самым уменьшающая погрешность анализа. К растворяющей смеси азотной кислоты и пероксида водорода добавляли небольшое количество нитрата серебра, связывающего свободные бромиды в малорастворимый бромид серебра, выпадающий в осадок. Осадок отделяли центрифугированием и растворяли в водном растворе аммиака. Этот раствор пропускали через ионообменную колонку для отделения серебра в виде комплексного катиона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , затем превращали в азотнокислый и анализировали с использованием изотопа  $^{81}\text{Br}$ . Из-за высокого содержания в растворе нитрат аммония ослаблял аналитический сигнал брома. Для уменьшения этого влияния глубину плазмоотбора увеличивали до 16 мм. Вызванное этим дополнительное ослабление интенсивности брома компенсировалось соответствующим падением фона и не приводило к ухудшению предела обнаружения [54].

В работе [55] описан способ коррекции погрешностей анализа, возникающих из-за разной летучести аналитов (например, серы и хлора), входящих в состав анализируемых и градуировочных водно-органических жидкостей в разной химической форме. Способ основан на измерении и сравнении сигналов аналитов при двух разных температурах распылительной камеры:  $0^\circ\text{C}$  и комнатной. Линейная корреляция между относительным изменением интенсивности в каждой паре сравниваемых измерений и их отношением, полученная для серии растворов аналитов с одинаковой концентрацией, но разными температурами кипения, обеспечивала уточнение искомых концентраций в анализируемых образцах.

Способ коррекции неспектрального матричного влияния, связанного с эффектом пространственного заряда в ионной оптике, на результаты анализа с помощью единого для всех аналитов внутреннего стандарта представлен в работе [56]. Он основан на использовании обнаруженной линейной корреляции между отношением интенсивности аналитов и относительным изменением интенсивности внутреннего стандарта, сравниваемых без матричных элементов и при их возрастающем содержании в растворах. Соответствующие графики, построенные по результатам измерений растворов с разными матрицами и аналитами, позволяли получать факто-



ры коррекции и уточнять значения измеряемых содержаний в образцах. Испытание матриц Na, K, Cs, Ca и их бинарных смесей с 13 примесными элементами подтвердило полезность способа. Авторы обнаружили, что при неисправной (обесоченной) ионной оптике происходило аномальное увеличение факторов коррекции результатов анализа и рекомендовали это свойство к применению для облегчения диагностики отказов прибора.

В работах [57, 58] изложены результаты исследований природы эффекта химической памяти бора, предложен способ его устранения путем перевода бора из летучего состояния в виде борной кислоты в нелетучий борат аммония. Способ имеет несколько вариантов, отличающихся применением аммиака в виде газа или водного раствора и местом ввода этого реагента: с распыляю-

щим аргоном, через вход в распылитель или через дополнительный порт внутрь распылительной камеры.

Приведенный обзор свидетельствует, что Spectromass-2000 обладает инструментальными возможностями, типичными для современных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой. Это позволило ему занять достойное место в арсенале аналитических приборов в УрО РАН и за рубежом, обеспечить получение важных научных и практических результатов при соблюдении приемлемых технических и экономических показателей качества анализов.

*Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ №№ 01-03-33177, 01-03-32490 и МНТЦ №1872.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Суриков В.Т. Конструктивные и эксплуатационные особенности масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой SPECTROMASS-2000 / В.Т.Суриков, К.П.Шмидт, Р.Гирлинг и др. // XV Уральск. конф. по спектроск.: Тез. докл. Заречный, 2001. С.322-325.
- Montaser A. Inductively coupled plasma mass spectrometry. New York: WILEY-VCH, Inc. 1998. 964 p.
- Erickson B.E. ICPMS – beyond quadrupole // Anal. Chem. 1999. V.71, № 23. P.811A-815A.
- Sargent M. Instrumental aspects of inductively coupled plasma-mass spectrometry / M.Sargent, K.Webb // Spectroscopy Europe. 1993. V.5, № 3. P.21-28.
- Newman A. Elements of ICPMS // Anal. Chem. 1996. V. 68, № 1. P. 46A-51A.
- Finkeldei S. ICP-MS – a powerful analytical technique for analysis of traces of Sb, Bi, Pb, Sn and P in steel / S.Finkeldei, G. Staats // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V.359, № 4/5. P.357-360.
- Editorial // SpectroLive. 1993. № 19. P.2.
- Шевелев Г.А. О проблеме обнаружения платиноидов в черносланцевых рудах современными методами / Г.А.Шевелев, Е.А.Кембаев, К.Ж.Билялова и др. // XIV Уральск. конф. по спектроск.: Тез. докл. Заречный, 1999. С.40-41.
- Богомолов М.Ю. Изотопный эффект  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  в транспорте катионов  $\text{Li}^+$  через  $\text{Li}_5\text{SiN}_3$  / М.Ю.Богомолов, В.П.Обросов, Н.Н.Баталов и др. // Докл. Академии наук. 2001. Т.378, № 6. С.790-793.
- Суриков В.Т. Применение ICP-MS для контроля чистоты и изотопного состава лития и его соединений / В.Т.Суриков, Е.В.Поляков, В.П.Обросов и др. // XV Уральск. конф. по спектроск.: Тез. докл. Заречный, 2001. С.107-108.
- Богомолов М.Ю. Влияние изотопного состава литиевых носителей на транспортные свойства твердых электролитов  $\text{Li}_6\text{MoN}_4$  и  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  / М.Ю.Богомолов, С.В.Осинцев, В.П.Обросов и др. // Докл. Академии наук. 2003. Т. 388, № 3. С.354-357.
- Богомолов М.Ю. Зависимость ионной проводимости  $\text{Li}_6\text{MoN}_4$  и  $\text{Li}_6\text{WN}_4$  от изотопного состава литиевых носителей / М.Ю.Богомолов, С.В.Осинцев, В.П.Обросов и др. // Новые неорг. материалы и хим. термодинамика: Тез. докл. Екатеринбург, 2002. С. 28.
- Суриков В.Т. Определение чистоты металлического алюминия методом ICP-MS // VI Регион. научно-практ. конф. "Алюминий Урала"-2001: Тез. Краснотурьинск, 2001. С.135.
- Суриков В.Т. Контроль чистоты синтетического гидроксипатита методом ICP-MS / В.Т.Суриков, Н.А.Сабирзянов, Е.В. Поляков и др. // XV Уральск. конф. по спектроск.: Тез. докл. Заречный, 2001. С.109-111.
- Суриков В.Т. Применение ICP-QMS для контроля чистоты ванадия и его соединений // Ванадий. Химия, технология и применение: Тез. докл. VIII Всерос. конф. Чусовой, 2000. С.94.
- Суриков В.Т. Особенности аналитического контроля стеллитов методами ICP-AES и ICP-MS с жидкостным вводом образцов / В.Т.Суриков, Л.Л.Соколова, Е.В. Поляков и др. // XV Уральск. конф. по спектроск.: Тез. докл. Заречный, 2001. С.111-112.
- Суриков В.Т. Определение чистоты металлического галлия / В.Т.Суриков, Е.В.Поляков, Г.М.Рубинштейн // XV Уральск. конф. по спектроск.: Тез. докл. Заречный, 2001. С.108-109.
- Суриков В.Т. Применение ICP-MS для контроля чистоты циркония, его диоксида и ортосиликата / В.Т.Суриков, Н.И.Москаленко // Соврем. методы анализа в контроле качества продукции промышл. производства, экологии и токсикологии: Тез. докл. конф. Одесса, 2000. С.11-12.

19. Суриков В.Т. Простой и быстрый способ определения состава и содержания примесных элементов в оксиде самария с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.Т.Суриков, Е.В.Поляков, В.Г.Шевченко и др. // Оксиды. Физико-хим. свойства: Сб. тр. V Всерос. науч. конф. Екатеринбург, 2000. С.444-446.
20. Суриков В.Т. Определения подвижного калия в почвах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.Т. Суриков, О.А. Рыжик // Эко-аналитика-2000. Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. IV Всерос. конф. с междунар. участ. Краснодар, 2000. С. 360-361.
21. Суриков В.Т. Определение бора в речных водах / В.Т.Суриков, Е.В.Поляков, Н.И.Москаленко // XIV Уральск. конф. по спектроск.: Тез. докл. Заречный, 1999. С. 97-99.
22. Суриков В.Т. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для исследований синтеза ферроцианидов свинца и олова / В.Т.Суриков, Е.В. Поляков // "Химический анализ веществ и материалов": Тез. докл. Всерос. конф. Москва, 2000. С.252-253.
23. Суриков В.Т. Определение содержания компонентов двойных сплавов Al-Sc, Al-Y, Al-Ce, Al-Sm методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.Т.Суриков, В.Г.Шевченко, В.В.Торокин // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тез. докл. Всерос. конф. Екатеринбург, 2000. С.356-357.
24. Суриков В.Т. Аналитический контроль плавов  $ZrCl_4$ - $KAlCl_4$  и  $ZrCl_4$ - $NaCl$ - $KCl$  методами ICP-AES и ICP-MS / В.Т. Суриков, Н.И. Москаленко, А.Б. Салюев // "Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000": Тез. докл. VI конф. Новосибирск, 2000. С. 308-309.
25. Суриков В.Т. Результаты межлабораторного анализа техногенных образований г. Карабаш / В.Т.Суриков, Е.В.Поляков, В.Г.Бамбуров и др. // Экологические проблемы промышленных регионов: Тез. докл. научно-практ. конф., проводимой в рамках междунар. выставки "Уралэкология-Техноген'2000". Екатеринбург, 2000. С.193.
26. Оценка приоритетов по предотвращению загрязнения окружающей среды Среднего Урала // Проект МНТЦ 500-98. Отчет. Екатеринбург, 2001.
27. Барышева Н.М. Карабаш: опыт интегральной оценки экологической ситуации в городе / Н.М.Барышева, Е.В.Поляков, В.Н.Удачин и др. // "Урал атомный, Урал промышленный": Тез. докл. IX Междунар. эколог. симпоз. Екатеринбург, 2001. С.10-12.
28. Поляков Е.В. Сравнительный анализ содержания химических элементов в минеральной (воздух, снег, колодезная вода) и биологической (картофель, пробы волос) составляющих экосистемы города Карабаш / Е.В.Поляков, В.Т.Суриков, В.Г.Бамбуров и др. // Там же. С.123-124.
29. Barysheva N.M. Comparative multi-elemental analysis of mineral and biological components of the ecosystem "Karabash-sity", co-existing with blister copper production plant, physico-chemical point of view / N.M.Barysheva, N.V.Garmasheva, E.V.Polyakov et al. // Chemistry for protection of the environment: Abstr. XIII Int. Conf. Hawaii, USA. 2002. P.11.
30. Поляков Е.В. Определение форм состояния микрокомпонентов и радионуклидов / Е.В.Поляков, Ю.В.Егоров // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 3. С.219-239.
31. Штин А.П. Сорбционные свойства нанокристаллического гидроксида титана на углеродной подложке / А.П.Штин, Г.П.Швейкин, Е.В.Поляков и др. // Химия тверд. тела и функц. материалы: Тез. докл. Всерос. конф. Екатеринбург, 2000. С.426-427.
32. Polyakov E.V. The role of inorganic sulfates in the formation of physico-chemical state of radionuclides in technical lakes of the production association "Mayak", Chelyabinsk region / E.V.Polyakov, G.N.Ilves, V.T.Surikov et al. // Chemistry for protection of the environment: Abstr. XIII Int. Conf. Hawaii, USA. 2002. P.61.
33. Polyakov E.V. Colloid chemical extraction of microcomponents from aqueous solutions. // Radiochemistry. 2000. V.42, № 5. P.468.
34. Поляков Е.В. Исследование экстракционных равновесий с участием следовых гидроксидных коллоидов / Е.В.Поляков, Г.Н.Ильвес, В.Т.Суриков // Радиохимия. 2000. Т.42, № 5. С.427-430.
35. Поляков Е.В. Поведение элементов-примесей при коллоидно-химической экстракции гидроксидных коллоидов / Е.В.Поляков, Г.Н.Ильвес, В.Т.Суриков // Радиохимия. 2000. Т.42, № 5. С.431-434.
36. Polyakov E.V. Inorganic colloid extraction. Phenomenon and perspectives / E.V.Polyakov, G.N.Ilves, V.T.Surikov // NRC5. 5<sup>th</sup> International Conference on Nuclear and Radiochemistry: Extended Abstracts. Switzerland. Pontresina. Bern, 2000. P.556-558.
37. Поляков Е.В. Термодинамическое описание коллоидно-химической экстракции микроколичеств карбонатов Ca и Sr расплавом парафина / Е.В.Поляков, Г.Н.Ильвес, В.Т.Суриков и др. // Уральск. конф. по радиохимии: Матер. конф. Екатеринбург, 2001. С.19 -20.
38. Поляков Е.В. Термодинамическое описание коллоидно-химической экстракции микроколичеств карбонатов Ca(II) и Sr(II) расплавом парафина / Е.В.Поляков, Г.Н.Ильвес, В.Т.Суриков и др. // Термодинамика и неорган. материалы. Семинар СО РАН-УрО РАН: Тез. докл. Новосибирск, 2001. С.160-161.
39. Поляков Е.В. Концентрирование микроколичеств сульфатов и карбонатов из водной фазы методом коллоидно-химической экстракции / Е.В.Поляков,

- В.Т.Суриков, Н.Н. Емельянова и др. // Науч. конф. по неорг. химии и радиохимии, посвящ. 100-летию со дня рожд. академика В.И. Спицына: Тез. докл. М., 2002. С.107.
40. Поляков Е.В. Коллоидно-химическая экстракция сульфата кальция и сорбционное поведение примесей в пресной воде / Е.В.Поляков, Н.Н.Емельянова, В.Т. Суриков и др. // Радиохимия (в печати).
41. Николаенко И.В. Химическая устойчивость микроволновой керамики в неорганических кислотах / И.В. Николаенко, А.П.Штин, Г.П.Швейкин // Термодинамика и неорганические материалы. Семинар СО РАН–УрО РАН: Тез. докл. Новосибирск, 2001. С.48.
42. Мельчаков Ю.Л. Оценка миграционного потока "растительность-атмосфера" в ландшафтах Урала / Ю.Л.Мельчаков, В.Т.Суриков, Е.В.Поляков и др. // Урал в научных исслед. на географо-биологическом факультете УрГПУ: Матер. научно-практ. конф. памяти Е.Л. Шувалова. Екатеринбург, 2001. С. 57-58.
43. Мельчаков Ю.Л. Методические подходы к количественной характеристике движения масс элементов в системе "растительность-атмосфера" / Ю.Л.Мельчаков, В.Т.Суриков, Е.В.Поляков и др.//Там же. С.58-61.
44. Добровольский В.В. Фитогенный атмосферный массообмен: количественная оценка потока "растительность-атмосфера" / В.В.Добровольский, Ю.Л.Мельчаков, В.П.Учватов и др. // Сб. трудов (в печати).
45. Мельчаков Ю.Л. Некоторые аспекты барьерного влияния Уральских гор / Ю.Л.Мельчаков, В.Т.Суриков, Е.В.Панкова и др. // Александр Гумбольдт и исследования Урала: Материалы российско-германской конф. Екатеринбург, 2002. С.137-142.
46. Мельчаков Ю.Л. Влияние химизма горных пород на фитогенную атмосферную миграцию элементов / Ю.Л. Мельчаков, В.Т. Суриков, Е.В. Поляков // Там же. С. 143-150.
47. Мельчаков Ю.Л. Временная изменчивость фитогенной миграции элементов в южнотаежных ландшафтах Среднего Урала / Ю.Л.Мельчаков, В.Т.Суриков, Е.В.Поляков и др. // Там же. С.150-155.
48. Falk H. Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions / H.Falk, R.Geering, B.Hattendorf et al. // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 359, № 4/5. P.352-356.
49. Falk H. Calibration of laser ablation ICP-MS. Can we use synthetic standards with pneumatic nebulization? / H.F.Falk, B.Hattendorf, K.Krengel-Rothensee et al. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 362, № 5. P.468-472.
50. Krystek P. Determination of ruthenium in photographic emulsions - development and comparison of different sample treatments and mass spectrometric methods / P.Krystek, K.G.Heumann // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V.364, № 1/2. P.87-90.
51. Neumann K.G. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry / K.G.Heumann, S.M.Gallus, G.Radlinger et al. // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V.13, № 9. P.1001-1008.
52. Demuth N. Determination of trace amount of boron in rainwater by ICP-IDMS and NTI-IDMS and the dependence on meteorological and anthropogenic influences / N.Demuth, K.G.Heumann // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V.14, № 9. P.1449-1453.
53. Haas K. Species-specific isotope-ratio measurements of volatile tin and antimony compounds using capillary GC-ICP-time-of-flight MS / K.Haas, J.Feldmann, R.Wennrich et al. // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V.370, № 5. P.587-596.
54. Di Narda F. Improved microwave digestion procedure for inductively coupled plasma mass spectrometric determinations of inorganic bromide residues in foodstuffs fumigated with methyl bromide / F.Di Narda, R.Toniolo, G.Bontempelli//Analyt. Chim. Acta. 2001. V.436, №2. P.245-252.
55. Al-Amman A.S. Correction for volatility differences between organic sample analytes and standards in organic solutions analyzed by inductively coupled plasma-emission and mass spectrometry/A.S.Al-Amman, R.K.Gupta, R.M.Barnes // J.Anal. At. Spectrom. 1999. V.14, № 5. P.793-799.
56. Al-Amman A.S. Correction of non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry by common analyte internal standardization / A.S. Al-Amman, R.K. Gupta, R.M. Barnes // Spectrochim. Acta. 1999. Part B. V. 54, № 13. P. 1849-1860.
57. Al-Amman A. Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by addition of ammonia / A.Al-Amman, R.K.Gupta, R.M.Barnes // Spectrochim. Acta. 1999. Part B. V.54, № 7. P.1077-1084.
58. Al-Amman A.S. Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by ammonia gas injection into the spray chamber during analysis / A.S.Al-Amman, R.K.Gupta, R.M.Barnes // Spectrochim. Acta. 2000. Part B. V.55, № 6. P.629-635.

\* \* \* \* \*

# **MASS-SPECTROMETER WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SPECTROMASS-2000: FEATURES AND APPLICATION**

**V.T.Surikov, E.V.Polyakov**

*Constructional and functional features of inductively coupled plasma mass spectrometer Spectromass 2000 (Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany) and its areas of application in Ural Branch of Russian Academy of Sciences and abroad are considered in the publication.*